

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number: 1020030003901 A
 (43) Date of publication of application: 14.01.2003

(21) Application number: 1020010039756

(71) Applicant:

POSTECH FOUNDATION

(22) Date of filing: 04.07.2001

(72) Inventor:

KIM, GI MUN
 KIM, HUI JUN
 KIM, SU YEONG
 OH, JIN HO
 ZHAO JIANZHANG

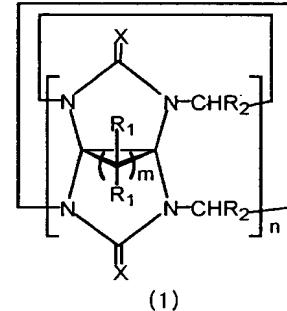
(51) Int. Cl

C07D 487 /22

(54) WATER AND OIL SOLUBLE CUCURBITURIL DERIVATIVE, AND PREPARATION, PURIFICATION, AND USE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are methods for preparing and purifying a water and oil soluble cucurbituril derivative represented by the formula(1) and the use thereof. The cucurbituril derivative has excellent solubility in pure water or conventional solvents, such as methanol, has various sizes of pores thereinside, and forms complexes with organic compounds effectively. CONSTITUTION: The cucurbituril derivative is represented by the formula(1), wherein X is O, S or NH; R1 and R2 are individually selected from the group consisting of C1-C30 alkyl, C1-C30 alkenyl, C1-C30 alkynyl, C1-C30 alkylthio, C1-C30 alkylcarboxyl, C1-C30 hydroxylalkyl, C1-C30 alkylsilyl, C1-C30 alkoxy, C1-C30 haloalkyl, nitro, C1-C30 alkylamine, amine, C1-C30 aminoalkyl, unsubstituted C5-C30 haloalkyl or C4-C30 cycloalkyl having a hetero atom, and unsubstituted C6-30 aryl or C6-C3- aryl having a hetero atom; n represents an integer of 4-20; and m is an integer of 1-7.



copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010704)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030828)

Patent registration number (1004000850000)

Date of registration (20030919)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C07D 487/22

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2003-0003901
2003년01월14일

(21) 출원번호 10-2001-0039756

(22) 출원일자 2001년07월04일

(71) 출원인 학교법인 포항공과대학교
대한민국
790-330

(72) 발명자 김기문
대한민국
790-330
경북 포항시 남구 효자동 산31번지
지안장자오
중국

경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교화학과

김희준
대한민국
790-330

경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교화학과

김수영
대한민국
790-330

경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교화학과

오진호
대한민국
790-330

경상북도포항시남구효자동31번지포항공과대학교화학과

이영필
대한민국
790-330

(74) 대리인

이해영
있음

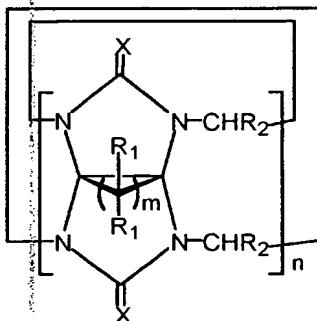
(77) 심사청구

(54) 출원명 수용성 및 지용성 쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법, 그 분리방법 및 용도

요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 수용성 및 지용성 쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법, 그 분리방법 및 용도를 제공한다.

화학식 1



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤�테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수, m은 1내지 7의 정수이다. 상술한 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 통상적인 용매에 대한 용해도 특성이 개선됨으로 말미암아 그 용도에 대한 응용성이 보다 확장될 수 있다.

대표도

도

명세서

도연의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체의 X-선 결정 구조를 나타낸 도면들이고,

도 2는 본 발명의 합성에 2에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체의 X-선 결정 구조를 나타낸 도면들이고,

도 3은 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체 CB*[5]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극에서 날 이온, 칼륨이온, 암모늄 이온, 나트륨 이온에 대한 인지도를 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 합성에 2에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체 CB*[6]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극에서 아세틸콜린, 콜린, 칼륨이온, 암모늄 이온, 나트륨 이온에 대한 인지도를 나타낸 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수용성 및 지용성 쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법, 그 분리방법 및 이의 용도에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 다양한 반복단위를 갖고 있고 내부의 공동 크기가 다양하며 중성상태의 순수한 물과 통상적인 유기용매에 녹는 새로운 쿠커비투릴 유도체와 이를 제조하는 방법과 환합물 상태의 쿠커비투릴 유도체를 순수한 형태의 화합물로 분리해내는 방법과, 이들의 용도에 관한 것이다.

쿠커비투릴은 1905년 베렌드(R. Behrend), 마이어(E. Meyer), 러쉐(F. Rusche)에 의하여 최초로 보고된 물질로서, 이 논문에 따르면 글리코루릴(glycoluril)과 과량의 포름알데히드를 염산(HCl) 존재하에서 축합시켜 무정형의 침전을 얻은 다음, 이를 뜨거운, 진한 황산으로 녹이고 물로 희석하면 결정 상태로 얻을 수 있었다(Liebigs Ann. Chem. 1905, 339, 1). 그러나, 이 문헌에서는 이 화합물이 $C_{10} H_{11} N_7 O_4 \cdot 2H_2 O$ 의 화학식을 갖는 물질이라고 잘못 추정하였으며 구조는 밝혀지지 않았다.

1981년 목(W. Mock)과 공동 연구자들은 이 물질이 여섯개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대고리 화합물로 $C_{36} H_{36} N_{24} O_{12}$ 의 화학식을 갖는다는 사실을 밝혔으며 X-선 회절법에 의해 그 구조를 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7367). 그들은 이 화합물을 쿠커비투릴(cucurbituril)이라고 명명하였으며 좀 더 명확한 명칭으로 쿠커비투[6]릴이라고 칭하기로 한다. 그 후 쿠커비투[6]릴의 개선된 합성 방법이 공지되었다(DE 196 03 377 A1).

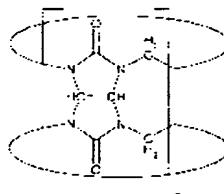
이후 2000년에 들어서 김기문과 공동 연구자들은 기존의 쿠커비투[6]릴의 합성방법을 개선하여 쿠커비투[6]릴 뿐만 아니라 동족체인 쿠커비투[n]릴 ($n = 5, 7, 8$)들을 합성, 분리하고 각각의 구조를 X-선 회절법으로 확인하였다 (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 540).

이상의 쿠커비투릴 유도체들은 치환기가 없는 글리코루릴 단량체들이 모여 이루어진 화합물로 그 자체로는 산성 수용액에만 녹는 취약점을 가지고 있다.

수소이외의 치환기가 도입된 쿠커비투릴 유도체로는 디메틸글리코루릴과 포름알데히드와의 축합반응을 통하여 다섯 개의 디메타노디메틸글리코루릴이 고리를 이룬 데카메틸쿠커비투[5]릴{decamethylcucurbit[5]uril}이 보고되었을 뿐이다(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 1475). 하지만 이 화합물 역시 산성 수용액에만 녹는다.

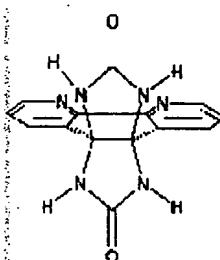
상술한 바와 같이, 현재까지 합성되어 공지된 쿠커비투릴 유도체들은 중성상태의 순수한 물이나 메탄ol 등과 같은 통상적인 유기용매에 전혀 녹지 않기 때문에 그 응용면에서 크나큰 한계가 있다.

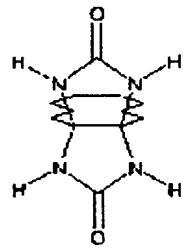
한편, 국제출원 특허공개공보 00/68232는 하기 구조식의 쿠커비투릴[n]을 개시하고 있다.



상기식중, n 은 4 내지 12의 수이다.

이밖에도, 상기 국제출원 특허공개공보는 하기 구조식으로 표시되는 치환된 글루코루릴을 개시하고 있다.





그러나 상기 국제출원 특허공개공보에서는 상술한 글리코루릴 유도체를 이용하여 합성한 쿠커비투릴 유도체에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다. 뿐만 아니라, 상술한 글루코루릴 유도체들은 상당히 큰 치환기를 가지고 있기 때문에 이들의 커다란 입체장애로 인하여 이에 대응하는 쿠커비투릴 유도체들을 합성하기가 매우 어렵다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 다양한 공동 크기를 갖고 통상적인 용매에 대한 용해도 특성이 개선된 새로운 쿠커비투릴 유도체 및 이 쿠커비투릴 유도체 제조시 이용되는 새로운 글리코루릴 유도체 화합물을 제공하는 것이다.

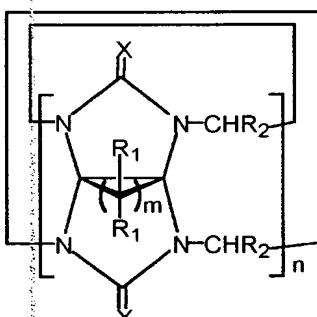
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴 유도체와 이 쿠커비투릴 유도체 제조시 이용되는 글리코루릴 유도체 화합물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴 유도체를 이용해 분리해내는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체를 제공한다.

<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

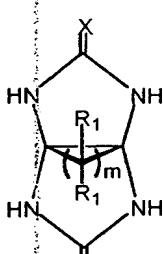
R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n과 m은 서로에 관계없이 각각 4 내지 20의 정수, 1 내지 7의 정수이다.

상기 화학식 1의 화합물은 특히 n은 5 또는 6, m이 3 또는 4, X는 O이고, R₁과 R₂는 H인 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는, 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 이루어진다.

화학식 2

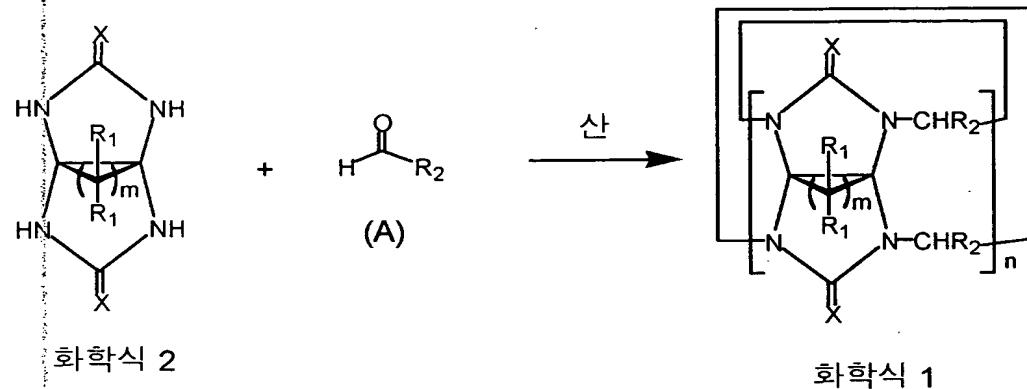


상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 은 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m 은 1 내지 3, 5 내지 7의 정수이다.

본 발명의 세번째 기술적 과제는, (a-2) 화학식 2로 표시되는 글루코루릴 유도체에, 산과 알데하이드 화합물 (A)를 부가하여 교반하는 단계; 및 (b-2) 상기 반응 결과물에 산을 첨가한 후 교반하여 반응을 완결시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 과 R_2 는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

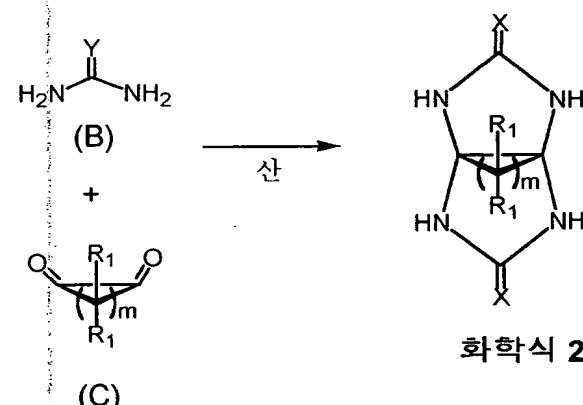
n 과 m 은 서로에 관계없이 각각 4 내지 20의 정수, 1 내지 7의 정수이다.

상기 (a-2) 단계에서 산의 함량은 화학식 2로 표시되는 화합물 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰이고, 알데하이드 화합물 (A)의 함량이 화학식 2로 표시되는 화합물 1몰을 기준으로 하여 2 내지 20몰이고, 반응온도가 50 내지 150°C인 것이 바람직하다. 그리고 상기 (b-2) 단계의 반응온도는 50 내지 150°C인 것이 바람직하다.

상기 (b-2) 단계의 반응 결과물은 $n=4$ 내지 20, $m=1$ 내지 7인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물이고, 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율은 15~50%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율은 2~10%, $n=4,7\sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율은 1~5%이다.

본 발명의 네번째 기술적 과제는 (a-1) 우레아 유도체 화합물 (B)과 시클로디온 화합물 (C)의 혼합물에 산성 수용액 또는 산이 첨가된 유기용매를 부가하여 반응시키는 단계; 및

(b-1) 상기 반응 혼합물로부터 물이나 유기 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 단계;를 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물의 제조방법에 의하여 이루어진다.



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 은 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m 은 1 내지 3, 5 내지 7의 정수이다.

상기 (a-1) 단계의 반응온도는 70 내지 120°C인 것이 바람직하며, 시클로디온 화합물 (C)의 함량은 우레아 유도체 화합물 (B)를 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰인 것이 바람직하다. 그리고 상기 산성 용액은 트리플루오르 아세트산, 메탄 살포산, 아세트산, 영산, 질산, 황산 중에서 선택되며, 살기 산이 첨가된 유기용매가 벤젠, 틀루엔 중에서 선택된다.

상기 다섯번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 상기 제조방법에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체의 혼합물을 용해도 차이를 이용한 분별결정법으로 순수하게 각각의 유도체들을 분리하는 방법을 제공한다. 이러한 분리과정시 용매로는 물, 아세톤, 아세토나트릴 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.

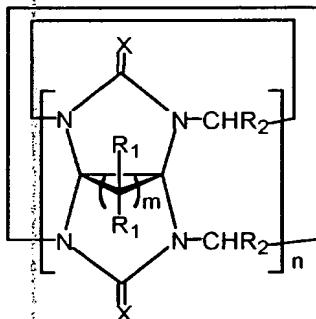
본 발명의 여섯번째 기술적 과제는, 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체를 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산영기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 납, 수은과 같은 중금속이온을 검출하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 저장 및 운반체, 폴리렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매에 이용하는 것을 특징으로 하는 방법에 의하여 이루어진다. 특히 본 발명의 바람직한 일면으로서, 쿠커비투릴 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서를 들 수 있다.

이 이온센서는 이온선택성 물질 0.5 내지 10 중량부, 고분자 지지체 10 내지 90 중량부 및 가소제 10 내지 70 중량부를 포함하는 이온 선택성 감지막을 구비한다.

또한, 상기 제조과정 (b) 과정에서 얻어진 화학식 1의 쿠커비투릴 혼합물을 더 이상 분리정제 하지 않고 위에 기술한 목적을 위해 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 나트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n과 m은 서로에 관계없이 각각 4 내지 20의 정수, 1 내지 7의 정수이다.

상기 R₁과 R₂에서 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 터트-부틸기 등이고, C1-C30의 알케닐기의 구체적인 예로는 프로필렌기 또는 부텐기이 있고, C1-C30의 알키닐기의 구체적인 예로는 헥시닐(hexynyl)기가 있고, C1-C30의 알킬티오기의 구체적인 예로는 부틸메틸설파이드기 또는 옥탄티올기가 있고, C1-C30의 알킬카르복실기의 구체적인 예로는 카르복시프로필기 또는 카르복시부틸기거나 있고, C1-C30의 하이드록시알킬기의 구체적인 예로는 하이드록시부틸기 또는 하이드록시에틸기가 있고, C1-C30의 알킬실릴기의 구체적인 예로는 알릴트리에틸실릴기 또는 비닐트리에틸실릴기거나 있고, C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기 또는 에톡시기가 있고, C1-C30의 할로알킬기의 구체적인 예로는 CF₃, CH₂Cl 등이 있고, C1-C30의 아미노알킬기의 구체적인 예로는 2-아미노부틸기 또는 1-아미노부틸기거나 있고, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기의 구체적인 예로는 사이클로헥실기 또는 사이클로펜닐기가 있고, 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기의 구체적인 예로는 피페리딜기 또는 테트라하이드로퓨란기가 있고, 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 벤질기 또는 나프틸기이고, 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 구체적인 예로는 펜타플루오로페닐기 또는 파리딜기이다.

상술한 사항을 근거로 하여, 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체의 구체적인 예를 살펴보기로 한다.

즉, 상기 R₁이 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터트-부틸기, 페닐기 또는 피리딜기이고, R₂가 수소, 메틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α -트리플루오로톨루일기(α,α,α -trifluorotolyl)인 화합물.

상기 R₁이 수소이고, R₂가 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α -트리플루오로톨루일기인 화합물, 또는

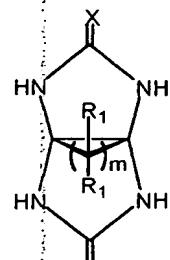
상기 R₁이 메틸기이고, R₂가 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α -트리플루오로톨루일기인 화합물이 있다. 그 중에서도 대표적인 화합물 예로는 X가 O이고, 상기 R₁과 R₂가 모두 수소이고, n이 4 내지 20, m이 1 내지 7인 화합물, 또는 X는 NH 또는 S이고, 상기 R₁과 R₂가 모두 수소이고, n이 4 내지 20, m이 1 내지 7인 화합물을 들 수 있다.

특히, 본 발명의 쿠커비투릴 유도체 n=5, m=4, X=O, R₁=R₂=H인 화합물, n=6, m=4, X=O, R₁=R₂

$=\text{H}$ 인 화합물들은 물에 대한 용해도가 1×10^{-1} 내지 3×10^{-1} M이고, 유기용매 특히 메탄올, 에탄올, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 유기 용매에 대한 용해도가 10^{-4} 내지 10^{-2} M 정도로 우수하다. 이와 같이 본 발명의 쿠커비투릴 유도체들은 통상적인 용매에 용해되므로 그의 적용분야는 매우 광범위하다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물을 제공하는데, 이 화합물은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 제조시 이용된다.

<화학식 2>



상기식 중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 은 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, m은 1 내지 3, 5 내지 7의 정수이다.

상기 화학식 2의 R_1 에서 C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 구체적인 예는 화학식 1의 경우에 설명한 바와 같다. 그리고 화학식 2의 쿠커비투릴 유도체의 구체적인 화합물 예로는 특히 m이 3 내지 4, X는 O이고, R_1 과 R_2 는 H인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법을 살펴보기로 한다.

화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물에, 이 화합물 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 혼합한다. 이 때 산은 물이나 유기용매로 희석한 것으로서, 그 농도는 1 내지 12 M, 특히 6 내지 12 M 정도가 바람직하다. 산의 예로는 글리코루릴 유도체와 같은 화학식 2의 화합물을 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지는 않으나, 염산, 황산, 인산, 초산, 질산 및 이들의 혼합물을 사용한다. 그리고 산을 희석시키는 유기용매로는 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, 메탄올, 에탄올, 클로로포름 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있다.

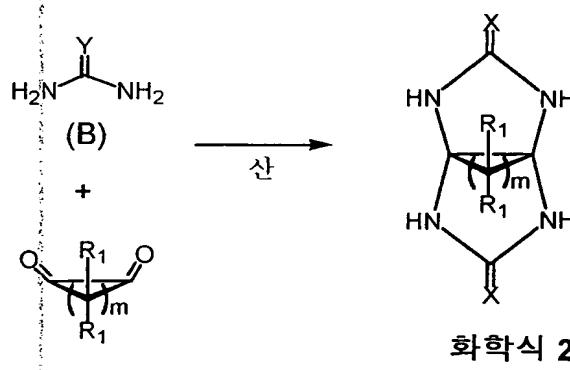
상기 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=O$)은 하기 방법에 따라 합성된다.

우레아 유도체 화합물 (B)($\text{Y}=\text{O}$) 즉, 우레아와 시클로디온 화합물 (C)($m = 1-7$)를 산성 수용액 또는 산이 첨가된 유기용매에 용해한 다음, 이를 소정시간동안 교반한다. 이 단계의 반응 온도는 70 내지 120°C인 것이 바람직하며, 이 온도 범위를 벗어나는 경우는 반응성 면에서 바람직하지 못하다. 그리고 시클로디온 화합물 (C)의 함량은 우레아 유도체 화합물 (B) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰인 것이 바람직하다.

상기 산성 용액은 트리플루오르 아세트산, 메탄설포산, 아세트산, 염산, 질산, 황산 중에서 선택되며, 상기 산이 첨가된 유기용매가는 벤젠, 툴루엔 중에 선택된다.

이어서, 반응 혼합물로부터 물이나 유기용매를 제거하면 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=O$)를 얻을 수 있다. 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X = \text{S}$, 또는 NH)도 이와 유사한 방법으로 얻을 수 있다.

반응식 1

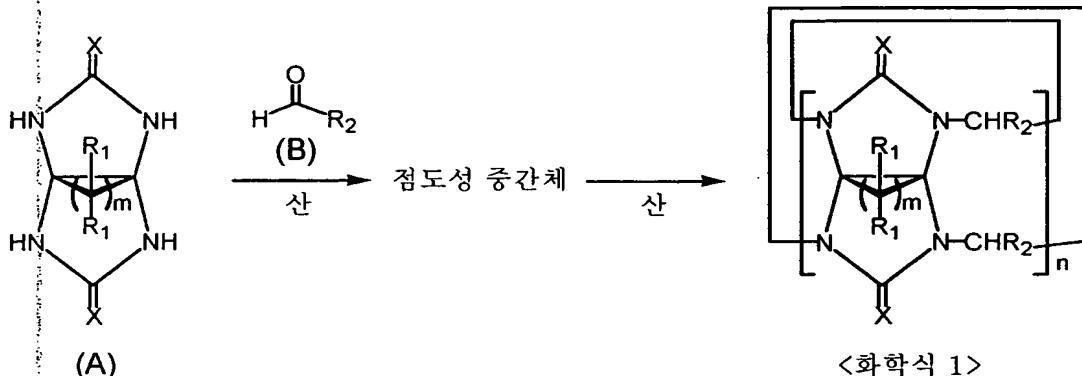


상기식 중, m, R_1 은 상술한 바와 같다.

그 후, 하기 반응식 2에 도시된 바와 같이, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=O$)와 산의 반응 혼합물에, 알데하이드 화합물 (A)를 부가하여 50 내지 150°C에서 30분 내지 1시간 동안 교반한다. 이 때 반응온도가 50°C 미만인 경우에는 반응이 거의 진행되지 않고 150°C를 초과하는 경우에는 점도성 중간체의 분해가 일어나는 문제점이 있다.

상기 반응에서 알데하이드 화합물 (A)의 함량은 화학식 2로 표시되는 화합물 1을당 2 내지 20을이며, 바람직하게는 4을 정도이다. 그리고 알데하이드 화합물 (A)의 구체적인 예로서 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 벤조알데하이드 등이 있다.

반응식 2



상기식 중, m , n , R_1 , R_2 는 상술한 바와 같다.

상기 반응은 시간이 점차 경과됨에 따라 반응 용액의 색깔이 자주색으로 변하고 용액의 정도가 높아지는 것을 관찰할 수 있다.

이어서, 상기 반응 혼합물에 과량의 산을 더 첨가한 후, 50 내지 150°C에서 24시간 동안 반응시켜 반응을 완결시킨다. 산을 부가한 후의 반응온도가 50°C 미만인 경우에는 반응이 거의 진행되지 않고 150°C를 초과하는 경우에는 점도성 중간체의 분해가 일어나는 문제점이 있다.

상기 반응 결과물을 반응온도, 반응물질의 함량 등에 따라 약간씩 달라지며, 통상적으로 m 에 관계없이 n 이 4 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들 중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 얻어진다.

상기 반응 결과물은 n 이 4 내지 20, m 이 1 내지 7인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물이고, 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 15~50%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~10%, $n=4$, 7~20인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~5%이다.

그 후, 상기 반응 결과물을 분별결정법을 사용하여 각각의 쿠커비투릴 유도체를 분리해낸다. 이 분별결정법을 이용한 분리과정시 물, 아세톤, 아세토니트릴 등의 용매에 대한 용해도 차이를 이용한다.

한편, 화학식 1에서 X 가 S인 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 대하여 살펴보기로 한다.

X 가 S인 쿠커비투릴 유도체는 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=O$) 대신 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=S$)를 사용하는 것을 제외하고는, 도 1의 합성방법에 따라 제조가능하다. 화학식 2로 표시되는 화합물 ($X=S$)는 우레아 대신 티오우레아를 사용하는 것을 제외하고는 X 가 O인 경우와 동일한 방법에 따라 실시하여 합성이 가능하다. 그리고 X 가 NH인 경우에도, 이와 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 제조방법은, 합성과정이 간단하여 용해도 차이를 이용하여 목적하는 쿠커비투릴 유도체를 순수한 형태로 얻을 수 있다. 또한, 이 방법에 따르면, n 이 4 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들 중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 순쉽게 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 사이클로덱스트린을 대체할 수 있는 물질로서, 내부에 4 내지 15 Å의 공동을 가지고 있어서 벤젠 고리 유도체, 나프탈렌(naphthalene) 유도체, 카보레인(carborane) 유도체, 플러렌(fullerene) 유도체, 페로센(ferrocene) 유도체, 아다만탄(adamantane) 유도체 등과 같은 화합물을 내포할 수 있다.

이와 같이 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 포집할 수 있을 뿐만 아니라 분자의 공동 입구에는 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 전하를 갖는 금속 이온, 유기 금속 이온, 유기 화합물들과 화학결합을 이룰 수 있기 때문에 그 응용분야가 매우 광범위하다. 쿠커비투릴 유도체의 응용분야에 대하여 구체적으로 살펴보면, 폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 납이나 수은 같은 중금속이온을 검출하는 데 사용되는 이온센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매 등에 응용이 가능하다.

한편, 본 발명의 쿠커비투릴 유도체를 상술한 바와 같은 응용분야에 적용하는 경우, 쿠커비투릴 유도체의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 즉, 순수한 형태의 쿠커비투릴 유도체 하나만을 선택하여 사용하는 것도 가능하고, 여러 가지 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 상태로 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 효과가 동일한 수준이라면, 상기 반응식 1 및 2에 따라 합성된 여러 가지 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 그대로 사용하는 경우 별도의 분리과정을 거치지 않기 때문에 경제성 면에서 보다 유리하다고 할 수 있다.

이하, 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체를 채용하고 있는 이온센서에 대하여 살펴보기로 한다.

이온 센서는 이온·선택성을 막을 구비하여 이루어지는데, 이 이온 선택성막은 이온선택성 물질, 고분자 지지체, 가소제를 용매에 용해하여 이온 선택성막 형성용 조성물을 제조한 다음, 이로부터 용매를 제거함으로써 제조된다. 그리고 이온 선택성 전극은 상기 이온선택성막을 이용함으로써 제조되며, 이 이온 선택성 전극을 이용하여 통상적인 방법에 따라 이온 센서를 제조할 수 있다.

상기 이온 선택성막 형성용 조성물에서 이온 선택성 물질로서, 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체를 사용하여, 이 때 이 화합물은 n 이 4 내지 20, m 이 1 내지 7인 흔합물 형태로 그대로 사용할 수 있다. 이 이온 선택성 물질의 함량이 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 내지 10 중량부인 것이 바람직한데, 이 범위일 때 이온 센서의 효율이 우수하기 때문이다. 그리고 고분자 지지체는 이온선택성 막을 지지하는 역할을 하는 물질로서, 여기에는 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄, 실리콘 러버 등이 사용된다. 이 고분자 지지체의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부인 것이 바람직하다.

이온 선택성막 형성용 조성물에서 가소제는 악 가공성을 개선하는 역할을 하며, 여기에는 2-니트로페닐옥틸에테르, 디옥틸 아디페이트, 디옥틸 세바게이트 등이 사용된다. 그리고 가소제의 함량은 이온 선택성막 형성용 조성을 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 70 중량부인 것이 바람직하다.

상기 이온선택성막 형성용 조성물은 경우에 따라서 인지강도 성능을 개선하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 구체적인 예로는 칼륨 테트라카이스(4-클로로페닐)보레이트, 나트륨 테트라카이스[3,5-비스(1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-메톡시-2-프로필)-페닐]보레이트, 칼륨 테트라카이스[3,5-비스(트리플루오로메틸)-페닐]보레이트 등을 사용한다.

상기 과정에 따라 얻어진 이온 센서는 날, 수은, 알칼리금속, 알칼리금속 등과 같은 중금속을 검출하거나 아세틸콜린, 암모늄 이온, 유기아민류, 아미노산, 핵산염기 등과 같은 유기물을 검출한다.

상기 이온센서에서 사용되는 쿠커비투릴 유도체는 흔합물 상태로 이용하는 것도 가능하고, 순수한 화합물 상태로 이용하는 것도 가능하다.

이하, 본 발명을 하기 합성예와 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<합성 예 1> 화학식 1의 쿠커비투릴($n=5$, $m=4$, $X=O$, $R_1=R_2=H$)의 제조

30 % 포름알데하이드 수용액 1.9 mL와 화학식 2의 글리코루릴 유도체 화합물 ($m=4$, $X=O$, $R_1=H$) 2.0 g을 섞고 여기에 37 % 염산 수용액 0.16 mL를 첨가하였다. 이 반응 흔합물을 80°C에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 물 5 mL와 황산 2.5 mL를 부가하고 반응 흔합물을 80°C에서 24시간 동안 더 교반하였다. 반응이 완결된 후 상온으로 식하고 물 10 mL를 더 부가하여 희석시켰다. 여기에 아세톤 300 mL를 가하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 거르고 아세톤으로 세척한 다음, 물 50 mL에 다시 녹였다. 이 용액을 트리에틸아민으로 중화시키고 강압상태에서 용매를 증발시켜 제거하여 분말상태의 생성 흔합물을 얻었다. 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 45 %, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 15 %, $n=4, 7\sim20$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5 %이다. 이 생성 흔합물을 아세토니트릴 20 mL로 세척한 후, 물 또는 물과 아세톤 흔합 용액으로 재결정하여 무색 결정상태의 화학식 1의 쿠커비투릴 중 ($n=5$, $m=4$, $X=O$, $R_1=R_2=H$; 이하에서 CB*[5]로 명함)인 쿠커비투릴 유도체 CB*[5]를 얻었다(수율: 40 %).

상기 쿠커비투릴 유도체를 x-선 결정 회절법에 의하여 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 1과 같다. 도 1을 참조해볼 때, 합성 예 1에 따라 얻은 쿠커비투릴 유도체는 그 내부에 동공을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다.

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta=5.64$ (d, $J=15.6$ Hz, 10H), 4.33 (d, $J=15.8$ Hz, 10H), 2.20 (s, 20H), 1.46 (s, 20H); ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O): $\delta=156.33, 76.45, 43.51, 23.56, 14.0$.

<합성 예 2> 화학식 1의 쿠커비투릴($n=6$, $m=4$, $X=O$, $R_1=R_2=H$)의 제조

합성 예 1에서 아세토니트릴 20 mL로 추출한 용액으로부터 얻은 분말상태의 화합물을 물 또는 물과 아세톤 흔합 용액으로 재결정하여 무색 결정상태의 화학식 1의 쿠커비투릴 중 ($n=6$, $m=4$, $X=O$, $R_1=R_2=H$; 이하에서 CB*[6]로 명함)인 쿠커비투릴 유도체 CB*[6]를 얻었다(수율: 10 %).

상기 쿠커비투릴 유도체를 x-선 결정 회절법에 의하여 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 2와 같다. 도 2를 참조해볼 때, 합성 예 2에 따라 얻은 쿠커비투릴 유도체는 그 내부에 동공을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다.

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta=5.73$ (d, $J=15.9$ Hz, 12H), 4.32 (d, $J=16.0$ Hz, 12H), 2.26 (s, 24H), 1.49 (s, 24H); ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O): $\delta=156.43, 76.51, 44.10, 23.37, 14.07$.

<합성 예 3> 글리코루릴 유도체 ($m=3$, $X=O$, $R_1=H$)의 제조

1,2-시클로펜타디온 2.0 g, 우레아 2.9 g, 트리플루오로아세트산 4 mL를 벤젠 60 mL에 녹인 후 16 시간 동안 교반을 하며 80~90°C 환류시켰다. 반응 중에 생성되는 물을 딘-스탁 물 포집기(Dean-Stark water trap)로 제거하여 반응을 촉진시켰다. 반응이 완료된 후 상온으로 식하고, 고체 상태로 생성된 글리코루릴 유도체 ($m=3$, $X=O$, $R_1=R_2=H$)를 여과한 후 진공으로 건조하였다(수율: 12 %).

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta=7.25$ (s, 4H), 1.90 (t, 4H), 1.67 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta=160.49, 81.70, 40.75, 23.5$

5. MS (ESI): m/z 182.02.

<합성 예 4>

글리코루릴 유도체 ($m=4$, $X=O$, $R_1=R_2=H$) 대신 글리코루릴 유도체 ($m=1$, $X=O$, $R_1=R_2=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

<합성 예 5>

글리코루릴 유도체 ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 글리코루릴 유도체 ($m=2, X=O, R_1=R_2=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

<합성 예 6>

글리코루릴 유도체 ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 글리코루릴 유도체 ($m=3, X=O, R_1=R_2=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

<합성 예 7>

글리코루릴 유도체 ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 글리코루릴 유도체 ($m=5, X=O, R_1=R_2=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

<합성 예 8>

글리코루릴 유도체 ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 글리코루릴 유도체 ($m=7, X=O, R_1=R_2=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

상기 합성 예 1-8과 유사한 방법에 따라

$m=4, n=7, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=4, n=8, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=4, n=9, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=4, n=10, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=4, n=4, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물을 합성하였다.}$

또한, 상기 합성 예 1-8과 유사한 방법에 따라

$m=3, n=7, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=3, n=8, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=3, n=9, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=3, n=10, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$m=3, n=4, X=O, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물을 합성하였다.}$

<합성 예 9>

화합물 (A) ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 화합물 (A) ($m=4, X=S, R_1=R_2$

$=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

<합성 예 10>

화합물 (A) ($m=4, X=O, R_1=R_2=H$) 대신 화합물 (A) ($m=4, X=NH, R_1=R_2$

$=H$)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성 예 1과 동일한 방법에 따라 목적물을 합성하였다.

상기 합성 예 9-10과 유사한 방법에 따라,

$n=5, m=3, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=6, m=3, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=7, m=3, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=8, m=3, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=5, m=4, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=6, m=4, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=7, m=4, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=8, m=4, X=S, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=5, m=3, X=NH, R_1, R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=6, m=3, X=NH, R$

1. R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=7$, $m=3$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=8$, $m=3$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=5$, $m=4$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=6$, $m=4$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=7$, $m=4$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물,

$n=8$, $m=4$, $X=NH$, R_1 , R_2 =수소인 쿠커비투릴 화합물을 합성하였다.

<합성 예 11> 글리코루릴 유도체 ($m = 4$, $X = O$, $R_1 = H$)의 제조

1,2-시클로헥산디온 5.0 g, 우레아 6.7 g, 트리플루오르아세트산 10 mL를 벤젠 170 mL에 녹인 후 18 시간 동안 교반을 하며 80~90°C 환류시켰다. 반응 중에 생성되는 물을 딘-스탁 물 포집기(Dean-Stark water trap)로 제거하여 반응을 측정시켰다. 반응이 완료된 후 상온으로 식히고, 고체 상태로 생성된 글리코루릴 유도체 ($m = 4$, $X = O$, $R_1 = R_2 = H$)를 여과한 후 진공으로 건조하였다 (수율: 71%).

1H NMR (300 MHz, DMSO-d6): $\delta = 7.03$ (s, 4H), 1.69 (t, 4H), 1.39 (t, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): $\delta = 161.19$, 74.52, 32.37, 18.43. MS (EI): m/z 196.00.

<합성 예 12>

상기 합성 예 3과 유사한 방법에 따라 실시하여 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물을 ($m = 5$, $X = O$, $R_1 = H$)을 합성하였다.

<합성 예 13>

상기 합성 예 3과 유사한 방법에 따라 실시하여 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물 ($m = 3$, $X = S$, $R_1 = H$)과 글리코루릴 유도체 화합물 ($m = 4$, $X = S$, $R_1 = H$)을 각각 합성하였다.

<합성 예 14>

상기 합성 예 3과 유사한 방법에 따라 실시하여 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물 ($m = 3$, $X = NH$, $R_1 = H$)과 글루코루릴 유도체 화합물 ($m = 4$, $X = NH$, $R_1 = H$)을 각각 합성하였다.

상기 합성 예 1 및 합성 예 2에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 물과 메탄올, 디메틸설폐사이드, 아세토니트릴에 대한 용해도를 측정하였고, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[표 1]

용매	CB*[5]	CB*[6]
물	2.6×10^{-1} M	1.7×10^{-1} M
메탄올	3.1×10^{-2} M	4.3×10^{-2} M
디메틸설폐사이드	1.8×10^{-2} M	3.9×10^{-2} M
아세토니트릴	6.7×10^{-4} M	2.1×10^{-3} M

상기 표 1로부터 합성 예 1~2에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체는 중성 상태에서 물이나 유기용매에 대한 용해도 특성이 우수하며, 이들의 X-선 결정구조로부터 그 내부에 동공을 갖고 있다는 것이 확인되었으므로 상술한 용매를 이용한 용액 조건에서 유기화합물들과 효과적으로 내포착물을 이를 수 있다. 이를 뒷받침할 수 있는 실증예는 다음과 같다.

<실시 예 1>

상기 합성 예 2에 따라 제조된 CB*[6] 6.6 mg과 테트라하이드로퓨란 10 ??L를 D_2O 0.5 mL에 용해하면 이들의 1:1 호스트-게스트 복합체가 정량적으로 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): $\delta = 5.72$ (d, 12H), 4.26 (d, 12H), 2.86 (m, 4H), 2.23 (s, 24H), 1.46 (s, 24H), 1.01 (m, 4H)

<실시 예 2>

상기 합성 예 2에 따라 제조된 CB*[6] 6.6 mg과 시클로펜坦 10 ??L를 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체가 정량적으로 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): $\delta = 5.77$ (d, $J = 15.0$ Hz, 12H), 4.22 (d, $J = 16.0$ Hz, 12H), 2.23 (s, 24H), 1.45 (s, 24H), 0.70 (s, 10H)

<실시 예 3>

상기 합성 예 2에 따라 제조된 CB*[6] 6.6 mg과 파라톨루이딘 1.2 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체가 정량적으로 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): $\delta = 6.63$ (d, 2H), 6.52 (d, 2H), 5.73 (dd, 12H), 4.19 (dd, 12H), 2.25 (s, 24H), 2.11 (s, 3H), 1.45 (s, 24H)

<실시예 4>

상기 합성예 2에 따라 제조된 CB* [6] 6.6 mg과 파라톨루이딘 히드로클로라이드 1.5 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체가 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): δ 6.65 (d, 2H), 6.53 (d, 2H), 5.73 (dd, 12H), 4.19 (t, 12H), 2.20 (s, 24H), 2.05 (s, 3H), 1.46 (s, 24H)

<실시예 5>

상기 합성예 2에 따라 제조된 CB* [6] 6.6 mg과 1,4-페닐린디아민 1.2 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면 1:1 호스트-게스트 복합체가 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): δ 6.21 (d, 4H), 5.79 (d, 12H), 4.26 (d, 12H), 2.26 (s, 24H), 1.51 (s, 24H)

상기 실시예 1-5로부터, 합성예 1-2에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 유기물질들을 추출, 분리, 정제하는데 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 6은 합성예 2에 따른 쿠커비투릴 유도체가 그 동공에 기체 상태의 화합물을 포집할 수 있다는 것을 보여준다.

<실시예 6>

합성예 2에 따라 제조된 CB* [6] 6.6 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하고, 여기에 이소부텐 기체를 10분간 불어준 후 이들이 1:1 호스트-게스트 복합체를 형성함을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): δ 5.77 (d, 12H), 4.26 (d, 12H), 3.90 (s, 2H), 2.26 (s, 24H), 1.50 (s, 24H), 1.00 (s, 6H)

상기 실시예 6로부터, 합성예 2에 따른 쿠커비투릴 유도체가 기체물질들의 추출, 분리 및 정제와 대기 중에 있는 오염물질의 검출에 유용하게 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

하기 실시예 7은 합성예 2에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 생리활성물질이나 약물을 효과적으로 수송할 수 있음을 살펴보기 위하여 신경전달물질인 아세틸콜린 클로라이드를 이용한 실험이다.

<실시예 7>

합성예 2에 따라 제조된 CB* [6] 6.6 mg과 아세틸콜린 클로라이드 2.0 mg을 D_2O 0.5 mL에 용해하면, 1:1 호스트-게스트 복합체가 형성된다는 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(D_2O , 500 MHz): δ 5.81 (dd, 12H), 4.27 (dd, 12H), 3.99 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.36 (s, 9H), 2.27 (s, 24H), 1.46 (s, 24H), 1.15 (s, 3H)

한편, 상기 합성예 1에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 양전하를 띤 금속 이온이나 다른 유기이온들과 효과적으로 작물을 이용할 수 있다. 이를 이용하여 쿠커비투릴 유도체를 이용한 금속 양이온 혹은 암모늄 이온 센서로서의 응용 가능성을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

<실시예 8>

pH: 7.2, 0.05M 트리스 완충수용액을 만들어 5.5 mM 농도의 CB* [5] 용액과 110 mM 농도의 KCl용액을 준비하였다. 그리고 마이크로칼(Micro Ca)사의 브이피-아이티씨(VP-ITC) 모델의 마이크로칼로리미터를 이용하여 결합 상수를 측정하였다.

측정 결과, CB* [5]은 칼륨 이온과 1:2 작물을 형성하고, 그 결합상수가 1차 결합상수는 $2.8 \times 10^4 M^{-1}$, 2차 결합상수는 $1.5 \times 10^2 M^{-1}$ 임을 알 수 있었다. 이와 같이 CB* [5]은 알칼리 금속 이온들과 선택적으로 결합하며, 암모늄 이온에 대해서도 결합을 잘 하므로 이들 이온의 센서 물질로의 쓰일 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 유기용매에 존재하는 암모늄 이온도 CB* [5]과 결합을 형성하는지를 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

<실시예 9>

합성예 1에 따라 제조된 CB* [5] 5.5 mg과 $(NH_4)^+$ (BPh_4) $^-$ 6.7 mg을 CD_3CN 0.5 mL에 용해하면, 이 아세토니트릴 용액중에서 $(NH_4)^+$ (BPh_4) $^-$ 암모늄 이온이 2:1의 당량비로 CB* [5]에 결합함을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

1H NMR(CD_3CN , 500 MHz): δ 7.24 (s, 16H), 6.99 (t, 16H), 6.84 (t, 8H), 6.21 (brs, 8H), 5.55 (d, 10H), 4.09 (d, 10H), 2.04 (s, 20H), 1.36 (s, 20H)

하기 실시예 10은 상기 합성예 1에 따라 제조된 CB* [5]를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택성 전극을 이용하여 납이온과 같은 유해 중금속 이온에 대한 선택적 인지도를 측정한 것이다.

<실시예 10>

합성예 1에서 제조한 CB* [5] 1 중량%를 메탄을 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라카이스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라히드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고, 이를 이용하여 이온선택성 전극을 제조하였다. 여기에서 기준 전극으로는 0.05 M KC1 수용액에 영화은으로 코팅된 은 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 1mM Mg(OAc)

$^2\text{-HCl}$ 완충용액 ($\text{pH} = 4$)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 날 이온을 10^{-6} M에서 10^{-3} M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다. 그리고 날 이온에 대한 선택성은 0.01M 농도에서 고정용액방법(fixed solution method)으로 측정하였다. 그 측정 결과를 도 3 및 하기 표 2에 나타내었다.

도 3은 합성 예 1에 따라 제조된 CB*[5]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극에서 날 이온, 암모늄 이온, 칼륨 이온 및 나트륨 이온에 대한 인지도 특성을 나타낸 것이고, 하기 표 2는 이들 이온에 대한 선택성을 나타낸 것이다.

[표 2]

분석 이온	선택성($\log K_{\text{Pb}^{2+}}$)	검출한계(mol/L)
Pb^{2+}	0	2.5×10^{-7}
K^+	-1.2	6.0×10^{-5}
NH_4^+	-1.8	4.0×10^{-4}
Na^+	-2.3	5.3×10^{-4}

도 2 및 상기 표 2로부터 합성 예 1에 따라 제조된 CB*[5]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극은 수질 속에 잔류하는 날 이온이나 수은 이온과 같은 유해 중금속 이온 검출에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

하기 실시예 11에서는 상기 실시예 1에 따라 제조된 CB*[6]를 이용한 이온선택성 막의 제조방법과 형성된 이온선택성 막을 구비하는 이온선택성 전극을 이용하여 아세틸콜린과 같은 신경전달물질에 대한 선택적 인지도를 측정한 결과에 대해 살펴보았다.

<실시예 11>

합성 예 2에서 제조한 CB*[6] 1 중량%를 메탄을 0.1 mL에 녹인 용액과, 고분자 지지체로 폴리비닐클로라이드 33 중량%, 가소제로서 2-니트로페닐옥틸에테르 65.6 중량%, 및 칼륨 테트라카이스(4-클로로페닐)보레이트 0.4 중량%를 녹인 테트라하이드로퓨란 0.4 mL 용액을 균일하게 혼합한 후 천천히 용매를 제거하여 이온선택성 막을 형성하고 이온선택성 전극을 제조하였다. 기준 전극은 0.05M KCl 수용액에 염화은으로 코팅된 선이 담겨져 있는 전극을 사용하였다.

250 mL의 0.05 M Tris-HCl 완충용액 ($\text{pH} = 7.2$)에 기준 전극과 이온선택성 전극을 담근 후, 막 경계전위가 안정화 될 때까지 적어도 1시간 정도 지속적으로 교반하였다. 이후, 마이크로 피펫을 이용하여 아세틸콜린을 100초 간격으로 10^{-6} M에서 10^{-1} M까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위차를 측정하였다. 그리고 날 이온에 대한 선택성은 0.01M 농도에서 고정용액방법(fixed solution method)으로 측정하였다. 그 측정 결과를 도 5 및 표 3에 나타내었다.

도 5는 합성 예 1에 따라 제조된 CB*[6]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극에서 아세틸콜린, 콜린, 암모늄 이온, 칼륨 이온 및 나트륨 이온에 대한 인지도 특성을 나타낸 것이고, 하기 표 3은 이들 이온에 대한 선택성 특성을 나타낸 것이다.

[표 3]

분석 이온	선택성($\log K_{\text{아세틸콜린}}$)	검출한계(mol/L)
아세틸콜린	0	6.3×10^{-7}
콜린	-1.2	8.3×10^{-6}
K^+	-2.7	6.9×10^{-5}
NH_4^+	-3.1	5.2×10^{-4}
Na^+	-3.9	3.2×10^{-4}

상기 실시예 11은 합성 예 1에 따라 제조된 CB*[6]를 이용하여 제조한 이온선택성 전극이 아세틸콜린과 같은 생체내 신경전달물질을 선택적으로 인지하여 임상분석에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 새로운 쿠커비투릴 유도체는 중성 pH 상태의 순수한 물이나 통상적인 유기용매인 메탄을 등에 용해되는 성질을 가지고 있어 기존의 쿠커비투릴 유도체에 비하여 응용범위가 넓다. 또한 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 내부 동공에 포집할 수 있을 뿐만 아니라, 이 화합물들은 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 금속 이온, 유기 금속 이온, 양전하를 띤 유기 화합물들과 칙물을 효과적으로 이를 수 있다. 상술한 바와 같은 특징으로 말미암아 본 발명의 쿠커비투릴 유도체는 그 응용분야가 매우 광범위하다. 또한, 본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체의 제조방법은 합성하기가 용이하므로 공업적으로 대량생산이 가능하다. 그리고 이 제조방법에 따르면, n이 4 내지 20인 다양한 크기의 쿠커비투릴 유도체를 각각 분리해낼 수 있을 뿐만 아니라, n이 4 내지 20인 쿠커비투릴 유도체를 중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체를 함유하고 있는 혼합물을 얻을 수 있다. 이러한 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물은 폐수중의 유기 염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기 및 아세틸콜린과 같은 신경전달물질을 인지하는 센서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 날이나 수은 같은 중금속이온을 인지하는데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 식품 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레이인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매에 이용할 수 있다. 특히 중성상태의 물에 녹기 때문에 아세틸콜린과 같은 생체내의 생리활성 물질의 인지에 유용하게 쓰일 수 있고, 유기용매에 대한 용해성 증가로 인해 이온선택성 전극 박막의 제조가 용이하여 임상분석이나 환경오염물질의 검출에 직접적으로 응용이 가능한 이온센서로 개발할 수 있다. 더욱이 도 1에 제시한 방법으로 제조된 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 정제하는 과정을 거치지 않고 그대로 사용하면, 각각의 쿠커비투릴 유도체로 분리하는 과정을 거치지 않아도 무방하므로 경제적인 면에서 매우 유리하므로 공업적으로 매우 유용하다.

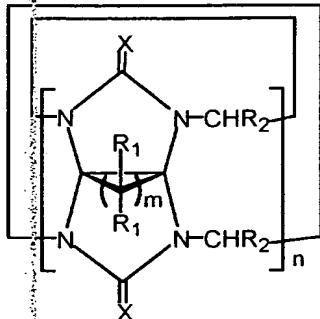
또한, 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 합성시 이용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체:

<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n과 m은 서로에 관계없이 각각 4 내지 20의 정수, 1 내지 7의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R₁이 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터트-부틸기, 페닐기 또는 피리딜기이고,

R₂가 수소, 메틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 R₁이 수소이고,

R₂가 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일(α, α, α -trifluorotolyl)기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 R₁이 메틸기이고,

R₂가 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 5.

제1항에 있어서, X가 O인 경우, 상기 R₁과 R₂가 모두 수소이고, n이 4 내지 20이고 m이 1 내지 7인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 6.

제1항에 있어서, X는 NH 또는 S인 경우, 상기 R₁과 R₂가 모두 수소이고, n이 4 내지 20이고 m이 1 내지 7인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 7.

제1항에 있어서, n=5, m=4, X=O, R₁=R₂=H인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 8.

제1항에 있어서, n=6, m=4, X=O, R₁=R₂=H인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 9.

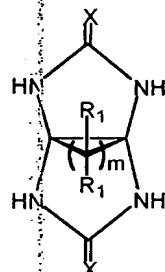
제1항 또는 제8항에 있어서, 물에 대한 용해도가 1×10^{-1} 내지 3×10^{-1} M이고,

에탄올, 에탄올, 디메틸설폐사이드, 디메틸포름아마이드, 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 유기용매에 대한 용해도가 10^{-4} 내지 10^{-2} M인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 10.

화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물:

<화학식 2>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁은 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m은 1 내지 3, 5 내지 7의 정수이다.

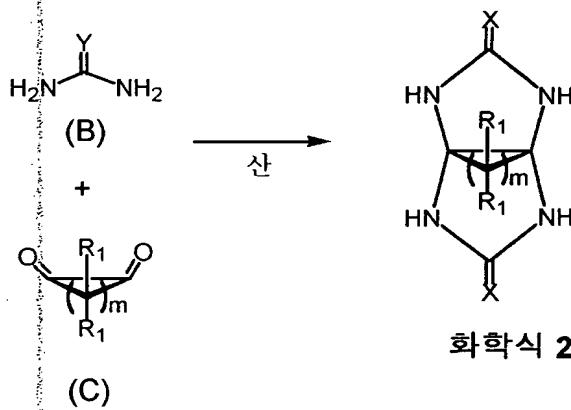
청구항 11.

제10항에 있어서, m이 3, X는 O이고, R₁이 H인 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 화합물.

청구항 12.

(a-1) 우레아 유도체 화합물 (B)과 시클로디온 화합물 (C)의 혼합물에 산성 수용액 또는 산이 첨가된 유기용매를 부가하여 반응시키는 단계; 및

(b-1) 상기 반응 혼합물로부터 물이나 유기용매를 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물의 제조방법.



(C)

상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁은 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m은 1 내지 7의 정수이다. 단, m이 4인 경우는 제외한다.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 반응온도가 70 내지 120°C인 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물의 제조방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 산성 용액은 트리플루오르 아세트산, 메탄 살포산, 아세트산, 염산, 질산, 황산 중에서 선택되며,

상기 산이 첨가된 유기용매가 벤젠, 툴루엔 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물의 제조방법.

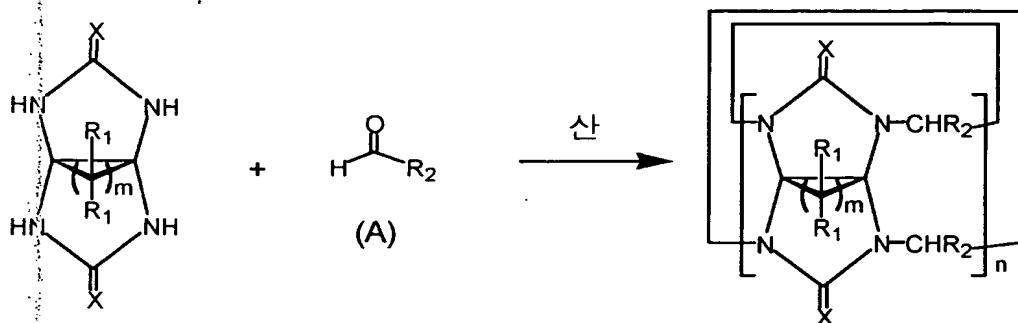
청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 시클로디온 화합물 (C)의 함량은 디아민 화합물 (B)를 기준으로 하여 0.1 내지 0.5몰인 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 글리코루릴 유도체 화합물의 제조방법.

청구항 16.

(a-2) 화학식 2로 표시되는 화합물과, 산과 알데히드 화합물 (A)를 부가하여 교반하는 단계; 및

(b-2) 상기 반응 결과물에 산을 첨가한 후 교반하여 반응을 완결시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.



화학식 2

화학식 1

상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 과 R_2 는 서로에 관계없이 수소, C1~C30의 알킬기, C1~C30의 알케닐기, C1~C30의 알키닐기, C1~C30의 알킬티오기, C1~C30의 알킬카르복실기, C1~C30의 하이드록시알킬기, C1~C30의 알킬실릴기, C1~C30의 알콕시기, C1~C30의 할로알킬기, 니트로기, C1~C30의 알킬아민기, 아민기, C1~C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5~C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4~C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n 과 m 은 서로에 관계없이 각각 4 내지 20의 정수, 1 내지 7의 정수이다.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 (a-2) 단계에서 산의 함량이 화학식 2로 표시되는 화합물 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰이고, 알데하이드 화합물 (A)의 함량이 화학식 2로 표시되는 화합물 1몰을 기준으로 하여 2 내지 20몰이고, 반응온도가 50 내지 150°C인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 (b-2) 단계의 반응온도가 50 내지 150°C인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.

청구항 19.

제16항에 있어서, 상기 (a-2) 단계의 산이, 염산, 황산, 인산, 아세트산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 물이나 유기용매에 희석된 형태로 사용하며, 희석된 산 용액의 농도가 1 내지 12M인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체 제조방법.

청구항 20.

제16항에 있어서, 상기 (b-2) 단계의 반응 결과물에서 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 15~50%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~10%, $n=4,7\sim20$ 인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~5%인 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.

청구항 21.

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체 혼합물을 분별결정으로 분리하는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 각각을 분리해내는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 분별결정시 물, 아세톤, 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 쿠커비투릴 유도체를 이온선택성 물질로 채용하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 24.

제23항에 있어서, 상기 이온 센서가 이온선택성 물질 0.5 내지 10 중량부, 고분자 지지체 10 내지 90 중량부 및 가소제 10 내지 70 중량부를 포함하는 이온 선택성 감지막을 구비하는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 25.

제23항에 있어서, 납, 수은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 중금속 검출에 이용되는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 26.

제23항에 있어서, 아세틸콜린, 암모늄 이온, 유기아민류, 아미노산 및 그 유도체 및 핵산 염기로 이루어진 군으로부터 선택된 유기물 검출에 이용되는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 27.

제23항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 유도체가 $n=4$ 내지 20인 혼합물 상태이며, 이를 더 이상 분리정제 하지 않고 혼합물 상태로 그대로 이용되는 것을 특징으로 하는 이온 센서.

청구항 28.

폐수중의 유기염료 제거, 물 속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색에 이용하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 쿠커비투릴 유도체.

첨구항 29.

제28항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 유도체가 n 이 4 내지 20인 혼합물 상태이며, 이를 더 이상 분리정제 하지 않고 혼합물 상태로 이용되는 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체.

첨구항 30.

고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류 또는 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제 또는 식품 첨가제에 이용하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 쿠커비투릴 유도체.

첨구항 31.

제30항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 유도체가 n 이 4 내지 20인 혼합물 상태이며, 이를 더 이상 분리정제 하지 않고 혼합물 상태로 이용되는 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체.

첨구항 32.

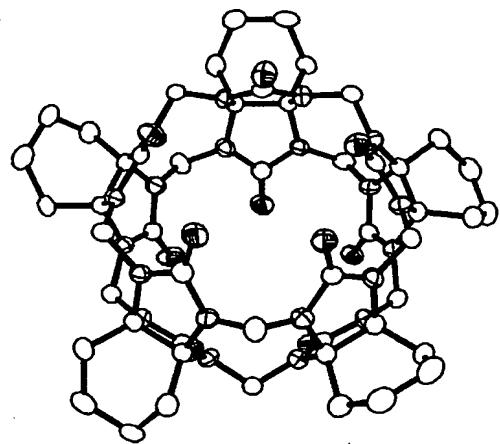
약물 저장 및 운반체, 플러렌 및 카보레이인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충진제, 기체 분리막의 첨가제 또는 각종 화학반응의 촉매에 이용하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 쿠커비투릴 유도체.

첨구항 33.

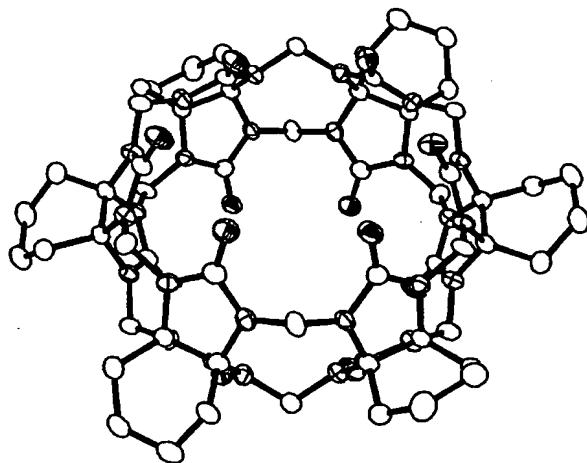
제32항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 유도체가 n 이 4 내지 20인 혼합물 상태이며, 이를 더 이상 분리정제 하지 않고 혼합물 상태로 이용되는 것을 특징으로 하는 쿠커비투릴 유도체.

도면

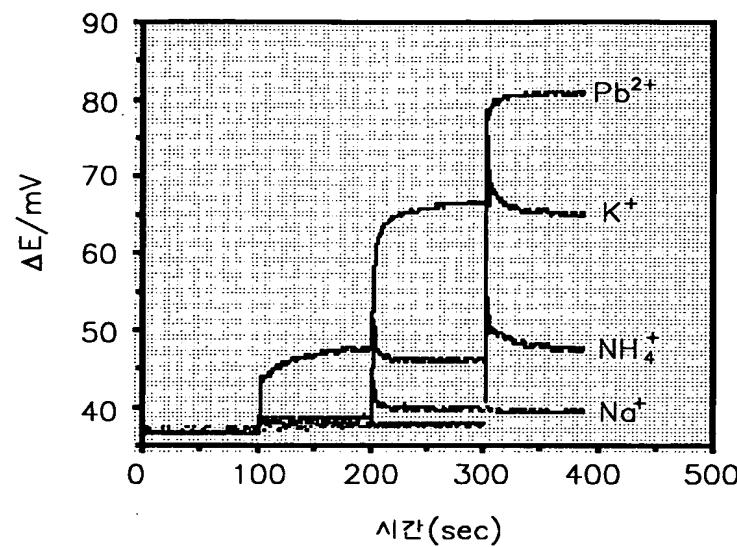
도면 1



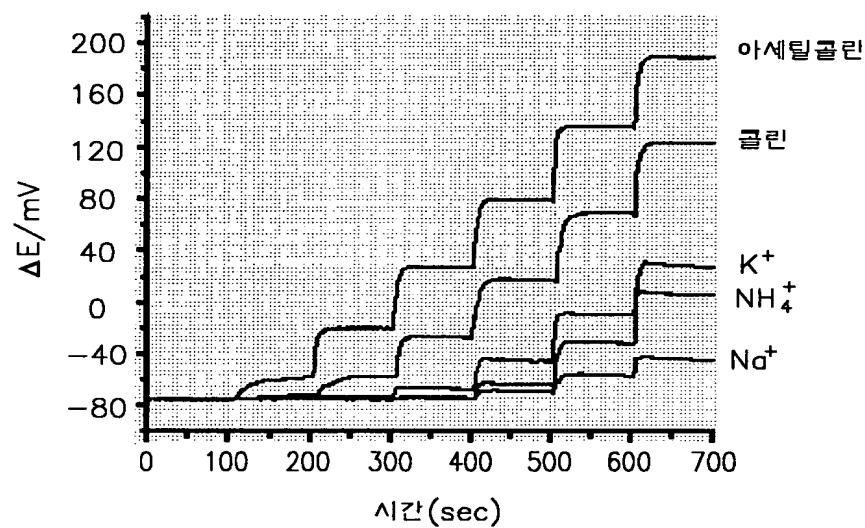
도면 2



도면 3



도면 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.